

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. November 2004 (11.11.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/097398 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: G01N 30/78

[DE/DE]; Im Speitel 5, 76229 Karlsruhe (DE). MÜLLER, Friedhelm [DE/DE]; Bahnhofstr. 106, 76351 Linkenheim-Hochstetten (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/004483

(74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, 80506 München (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. April 2004 (28.04.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 19 130.5 28. April 2003 (28.04.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE).

(72) Erfinder; und

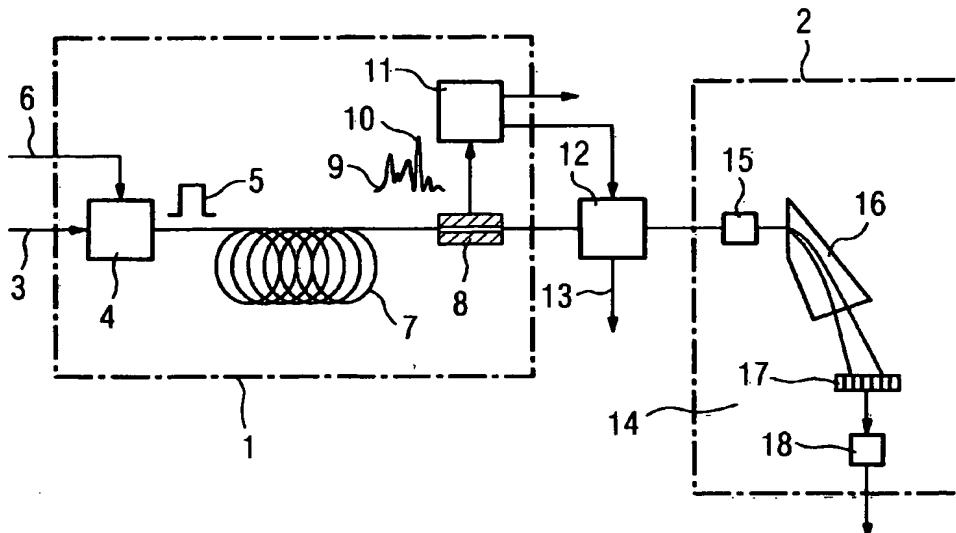
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DIEDRICH, Frank

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: GAS CHROMATOGRAPH WITH A MASS SPECTROMETER SITUATED DOWN THEREFROM, AND METHOD FOR PERFORMING THE GAS CHROMATOGRAPHIC/MASS SPECTROMETRIC ANALYSIS OF A SUBSTANCE MIXTURE

(54) Bezeichnung: GASCHROMATOGRAPH MIT NACHGEORDNETEM MASSENSPEKTROMETER UND VERFAHREN ZUR GASCHROMATOGRAPHISCH-MASSENSPEKTROMETRISCHEN ANALYSE EINES STOFFGEMISCHS



(57) Abstract: The aim of the invention is to optimize the analysis of substances separated by gas chromatography with a gas chromatograph (1), comprising a separating device (7) and a mass spectrometer situated down therefrom (2). To this end, a detector (8) that detects the separated substances in a nondestructive manner is placed in-line between the output of the separating device (7) and a controllable inlet valve (12) of the mass spectrometer (2). An evaluating device (11) situated down from the detector evaluates the detector signals and, based on the evaluation, controls the inlet valve (12) for introducing predetermined substances into the mass spectrometer (2).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2004/097398 A1



(84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) **Zusammenfassung:** Um bei einem Gaschromatographen (1) mit einer Trenneinrichtung (7) und einem nachgeordnetem Massenspektrometer (2) die Analyse von gaschromatographisch getrennten Stoffen zu optimieren, ist zwischen dem Ausgang der Trenneinrichtung (7) und einem steuerbaren Einlassventil (12) des Massenspektrometers (2) in-line ein die getrennten Stoffe zerstörungsfrei detektierender Detektor (8) angeordnet; eine dem Detektor nachgeordnete Auswerteeinrichtung (11) wertet die Detektorsignale aus und steuert in Abhängigkeit davon das Einlassventil (12) zur Einleitung vorgebbarer Stoffe in das Massenspektrometer (2) an.

Gaschromatograph mit nachgeordnetem Massenspektrometer und Verfahren zur gaschromatographisch-massenspektrometrischen Analyse eines Stoffgemischs

Bei der gaschromatographischen Analyse eines Stoffgemischs wird dieses zusammen mit einem Trägergas durch eine chromatographische Trenneinrichtung geleitet, in denen die Stoffe des Stoffgemischs aufgrund unterschiedlicher Retentionszeiten getrennt werden und daher nacheinander am Ausgang der Trenneinrichtung erscheinen. Für die Detektion der getrennten Stoffe stehen unterschiedliche Detektoren, wie z. B. Wärmeleitfähigkeitsdetektoren oder Flammenionisationsdetektoren, zur Verfügung. Die Verwendung eines Massenspektrometers als Detektor ermöglicht zusätzlich zu der Detektion der chromatographisch getrennten Stoffe auch noch die Differenzierung von Stoffen mit gleichen Retentionszeiten aber unterschiedlichen Massen. Da die massenspektrometrische Analyse von Stoffen im Vakuum erfolgt, ist die Anwesenheit des zusammen mit den getrennten Stoffen aus dem Gaschromatographen kommenden Trägergases unerwünscht. Das Massenspektrometer wird daher über ein steuerbares Einlassventil an den Ausgang der Trenneinrichtung geschlossen, welches nur bedarfsweise, das heißt bei Ankunft der getrennten Stoffe, geöffnet wird, wobei im Übrigen das Trägergas ausgeschleust wird (DE 1598568). Es ist zwar möglich, in dem ausgeschleusten Trägergas die Ankunft des getrennten Stoffgemischs zu detektieren und in Abhängigkeit davon das Einlassventil zu öffnen, jedoch geht dabei ein Teil der getrennten Stoffe, nämlich die anfänglich mit dem Trägergas ausgeschleusten Stoffe, für die massenspektrometrische Analyse verloren. Die Steuerung der Zuführung von getrennten Stoffen zu dem Massenspektrometer kann daher nur relativ grob unter Einhaltung von Sicherheitszeiten erfolgen, so dass eine nicht unerhebliche Trägergasmenge in das Massenspektrometer gelangt und eine dementsprechend hohe Pumpleistung zur Erzeugung des notwendigen Vakuums erforderlich ist.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, die massenspektrometrische Analyse von gaschromatographisch getrennten Stoffen zu optimieren.

Gemäß der Erfindung wird die Aufgabe durch einen Gaschromatographen mit einem nachgeordneten Massenspektrometer gelöst, das über ein steuerbares Einlassventil an dem Ausgang einer die Stoffe eines sie durchlaufenden Stoffgemischs trennenden Trenneinrichtung des Gaschromatographen angeschlossen ist, wobei zwischen dem Ausgang der Trenneinrichtung und dem Einlassventil in-line ein die getrennten Stoffe zerstörungsfrei detektierender Detektor angeordnet ist und dem Detektor eine Auswerteeinrichtung nachgeordnet ist, die von dem Detektor erzeugte Detektorsignale auswertet und in Abhängigkeit davon das Einlassventil zu Einleitung vorgebbarer Stoffe in das Massenspektrometer ansteuert.

Die Aufgabe wird ferner gelöst durch ein Verfahren zur gaschromatographisch-massenspektrometrischen Analyse eines Stoffgemischs, welches zur Trennung der in ihm enthaltenen Stoffe mittels eines Trägergases durch eine Trenneinrichtung geleitet wird, an deren Ausgang die dort ankommenden getrennten Stoffe zur quantitativen Bestimmung über ein steuerbares Einlassventil in ein Massenspektrometer eingeleitet werden, wobei die getrennten Stoffe durch eine in-line zwischen dem Ausgang der Trenneinrichtung und dem Einlassventil angeordneten Detektor detektiert werden und in Abhängigkeit von der Detektion das Einlassventil zur Einleitung vorgebbarer Stoffe in das Massenspektrometer angesteuert wird.

Die am Ausgang der Trenneinrichtung erscheinenden getrennten Stoffe werden in-line und zerstörungsfrei detektiert, wobei nur diejenigen Stoffe an das Spektrometer weitergeleitet werden, die für eine weitere massenspektrometrische Analyse ausgewählt worden sind. Aufgrund der Geschwindigkeit des Trägergasstromes ist die Laufzeit der Stoffe von dem Detektor zu dem Einlassventil des Massenspektrometers bekannt, so dass

die Stoffe sehr selektiv in das Massenspektrometer überführt werden können und daher die in das Massenspektrometer gelangende Trägergasmenge minimal ist. Dementsprechend gering kann daher die Pumpleistung zur Erzeugung des Vakuums in dem Massenspektrometer sein, so dass sehr kleine Pumpen, z. B. Ionengetterpumpen, zum Einsatz kommen können. Daraus resultieren Vorteile in Bezug auf Kosten, Lebensdauer, Wartungsbeford und Stromaufnahme. Ferner beschränkt sich der Umfang der Messsignalauswertung in dem Massenspektrometer nur noch auf die ihm selektiv zugeführten Stoffe, so dass seine Elektronik und Software billiger und leistungsfähiger (schneller) ausgestaltet werden kann.

Stoffe, die nicht für die massenspektrometrische Analyse ausgewählt werden, können bei Bedarf dennoch durch den in-line Detektor und die nachgeordnete Auswerteeinrichtung analysiert werden.

Für den Detektor kommen nur Detektoren in Frage, die das Stoffgemisch nicht zerstören, also beispielsweise ein geeigneter Wärmeleitfähigkeitsdetektor, optischer Detektor oder mit akustischen Oberflächenwellen arbeitender Detektor. Um die von der Trenneinrichtung erbrachte Trennleistung nicht nachträglich zu beeinträchtigen, ist dabei der von dem Stoffgemisch durchströmte Messpfad des Detektors vorzugsweise in der Weise ausgebildet, dass seine Querschnittsabmessungen zumindest annähernd den Querschnittsabmessungen der Trenneinrichtung entsprechen.

Entsprechend einer bevorzugten Ausbildung des erfindungsgemäßen Gaschromatographen-Massenspektrometers besteht der Detektor aus einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor mit in einer Brückenschaltung angeordneten Heizwiderständen, von denen zwei in den beiden unterschiedlichen Brückenhälften einander diagonal gegenüberliegende Heizwiderstände in dem Messpfad angeordnet sind; die beiden anderen Heizwiderstände liegen

dann in einem beispielsweise von dem Trägergas durchströmten Referenzpfad.

Zur weiteren Erläuterung der Erfindung wird im Folgenden auf die Figuren der Zeichnung Bezug genommen; im Einzelnen zeigen

Figur 1 ein Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Gaschromatographen-Massenspektrometers und

Figur 2 ein Ausführungsbeispiel für den Detektor.

Figur 1 zeigt einen Gaschromatographen 1 mit einem nachgeordneten Massenspektrometer 2 zur Analyse eines Stoffgemischs (Probe) 3, das nach Entnahme aus einem technischen Prozess und Aufbereitung einer Dosiereinrichtung 4 zugeführt wird. Die Dosiereinrichtung 4 dient dazu, zu einem vorgegebenen Zeitpunkt eine vorgegebene Dosiermenge der Probe 3 in Form eines kurzen und scharf begrenzten Probenpfropfes 5 in einen Trägergasstrom 6 einzuschleusen und einer Trenneinrichtung 7 in Form einer Trennsäule oder Trennsäulenschaltung zuzuführen. Die Trenneinrichtung 7 trennt die in dem Probenpfropf 5 enthaltenen Stoffe entsprechend ihren Retentionszeiten, so dass die Stoffe am Ausgang der Trenneinrichtung 7 nacheinander erscheinen.

Am Ausgang der Trenneinrichtung 7 ist ein Detektor 8 zu Detektion der getrennten Stoffe angeordnet. Der Detektor 8 liefert ein Detektorsignal 9, das für jeden getrennten Stoff einen Peak 10 enthält, dessen Peakfläche zu der Stoffmenge proportional ist. In einer dem Detektor 8 nachgeordneten Auswerteeinrichtung 11 wird die Ankunft ausgewählter Stoffe anhand ihrer Peaks 10 ermittelt und in Abhängigkeit davon und von der Trägergasgeschwindigkeit ein Einlassventil 12 zwischen dem Detektor 8 und dem Massenspektrometer 2 derart gesteuert, dass dieses nur die ausgewählten Stoffe in das Massenspektrometer 2 einleitet und die anderen Stoffe sowie das Trägergas über ein Auslass 13 ausschleust.

Die in das Vakuum 14 des Massenspektrometers 2 gelangenden ausgewählten Stoffe werden in einer Ionenquelle 15 ionisiert, anschließend in einem Massenfilter 16 nach ihrem Masse/Ladungsverhältnis getrennt und schließlich mittels eines Detektor-Arrays 17 mit nachgeordneter Auswerteeinrichtung 18 nachgewiesen.

Figur 2 zeigt ein Beispiel für den in-line-Detektor 8, der hier als Wärmeleitfähigkeitsdetektor ausgebildet ist. Der Detektor 8 weist drahtförmige Heizwiderstände 20, 21, 22, 23 auf, die in einer Brückenschaltung 24 angeordnet sind, wobei die Brückenschaltung 24 an zwei einander gegenüberliegenden Schaltungspunkten 25 aus einer Detektorschaltung 26 mit einem Strom gespeist wird und die zwischen den beiden anderen gegenüberliegenden Schaltungspunkten 27 auftretende Spannung von der Detektorschaltung 26 zur Erzeugung des Detektorsignals erfasst wird. Die in der Brückenschaltung 24 einander diagonal gegenüberliegenden Heizwiderstände 20 und 21 sind zwischen der Trenneinrichtung 7 und dem Einlassventil 12 in einem Messpfad 28 des Detektors 8 angeordnet, während die beiden übrigen Heizwiderstände 22 und 23 in einem von dem Trägergas 6 durchströmten Referenzpfad 29 angeordnet sind. Der Messpfad 28 ist derart ausgebildet, dass seine inneren Querschnittsabmessungen denen der angeschlossenen Trenneinrichtung 7 entsprechen, so dass das durchströmende getrennte Stoffgemisch nicht gestört wird. Die Heizwiderstände 20, 21, 22, 23 und die Innenwände der Pfade 28, 29 bestehen aus Materialien, die sich gegenüber dem zu analysierenden Stoffgemisch bzw. dem Trägergas 6 inert verhalten, also beispielsweise aus Gold bzw. Siliziumdioxid (Quarz), so dass eine Veränderung des Stoffgemischs aufgrund chemischer Reaktionen ausgeschlossen ist.

Patentansprüche

1. Gaschromatograph (1) mit einem nachgeordneten Massenspektrometer (2), das über ein steuerbares Einlassventil (12) an dem Ausgang einer die Stoffe eines sie durchlaufenden Stoffgemischs trennenden Trenneinrichtung (7) des Gaschromatographen (1) angeschlossen ist, wobei zwischen dem Ausgang der Trenneinrichtung (7) und dem Einlassventil (12) in-line ein die getrennten Stoffe zerstörungsfrei detektierender Detektor (8) angeordnet ist und dem Detektor eine Auswerteeinrichtung (11) nachgeordnet ist, die von dem Detektor (8) erzeugte Detektorsignale auswertet und in Abhängigkeit davon das Einlassventil (12) zur Einleitung vorgebbarer Stoffe in das Massenspektrometer (2) ansteuert.
2. Gaschromatograph nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Detektor (8) einen von dem Stoffgemisch durchströmten Messpfad (28) aufweist, dessen Querschnittsabmessungen zumindest annähernd den Querschnittsabmessungen der Trenneinrichtung (7) entsprechen.
3. Gaschromatograph nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Detektor (8) ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor ist.
4. Gaschromatograph nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Wärmeleitfähigkeitsdetektor (8) in einer Brückenschaltung angeordnete Heizwiderstände (20, 21, 22, 23) aufweist, von denen zwei in den beiden unterschiedlichen Brückenhälften einander diagonal gegenüberliegende Heizwiderständen (20, 21) in dem Messpfad (28) angeordnet sind.
5. Verfahren zur gaschromatographischen Analyse eines Stoffgemischs, welches zur Trennung der in ihm enthaltenen Stoffe mittels eines Trägergases (6) durch eine Trenneinrichtung (7) geleitet wird, an deren Ausgang die dort ankommenden getrenn-

ten Stoffe zur quantitativen Bestimmung über ein steuerbares Einlassventil (12) in ein Massenspektrometer (2) eingeleitet werden, wobei die getrennten Stoffe durch einen in-line zwischen dem Ausgang der Trenneinrichtung (7) und dem Einlassventil (12) angeordneten Detektor (8) detektiert werden und in Abhängigkeit von der Detektion das Einlassventil (12) zur Einleitung vorgebbarer Stoffe in das Massenspektrometer (2) angesteuert wird.

FIG 1

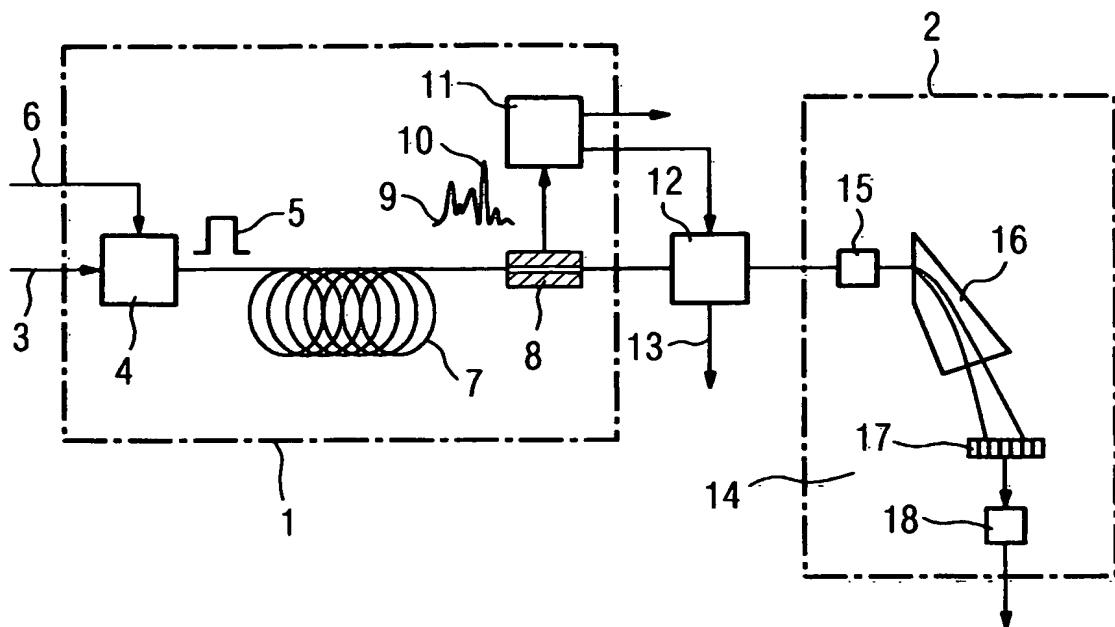
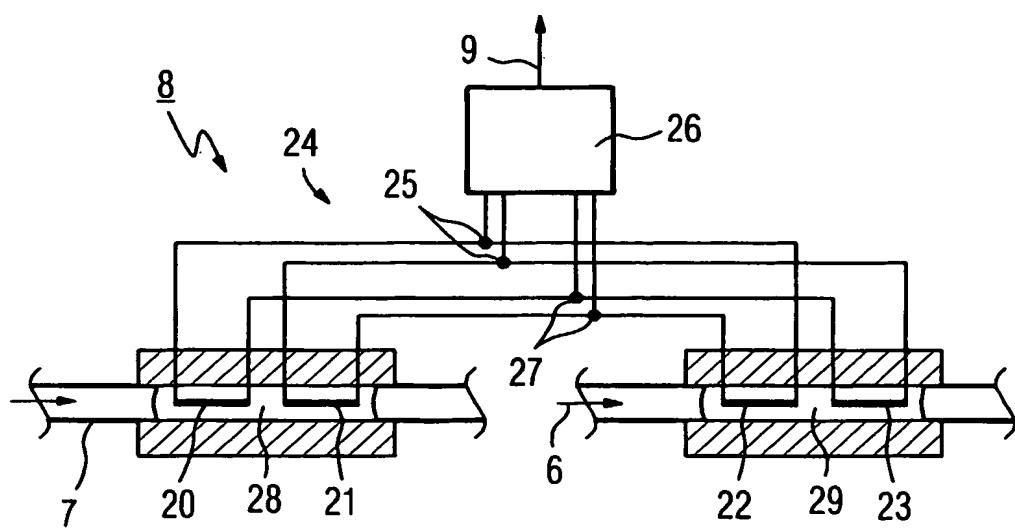


FIG 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/004483

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 G01N30/78

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 811 059 A (SNYDER A PETER ET AL) 22 September 1998 (1998-09-22) column 2, lines 42-51 column 3, lines 35-48 column 4, lines 55-63 column 5, lines 28-49; figures 1,4 -----	1-5
Y	DE 101 05 728 A (SIEMENS AG) 5 September 2002 (2002-09-05) paragraph '0023!; figure 3 -----	1-5
A	US 3 405 549 A (FINLEY CHARLES M) 15 October 1968 (1968-10-15) column 2, lines 44-62 column 3, lines 3-65 ----- -/-	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 July 2004

Date of mailing of the international search report

30/07/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zinngrebe, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/004483

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 123 236 A (HIRSCHFELD T ET AL) 31 October 1978 (1978-10-31) abstract column 7, line 60 figure 1 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/004483

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5811059	A 22-09-1998	NONE		
DE 10105728	A 05-09-2002	DE 10105728 A1		05-09-2002
		WO 02063290 A2		15-08-2002
		EP 1358477 A2		05-11-2003
		US 2004099046 A1		27-05-2004
US 3405549	A 15-10-1968	NONE		
US 4123236	A 31-10-1978	AU 506280 B2		20-12-1979
		AU 1154276 A		08-09-1977
		CA 1084732 A1		02-09-1980
		DE 2607831 A1		03-02-1977
		GB 1545632 A		10-05-1979
		IT 1053999 B		10-10-1981
		JP 51142394 A		07-12-1976
		NL 7602128 A		31-08-1976

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

TCT/EP2004/004483

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 G01N30/78

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 G01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 5 811 059 A (SNYDER A PETER ET AL) 22. September 1998 (1998-09-22) Spalte 2, Zeilen 42-51 Spalte 3, Zeilen 35-48 Spalte 4, Zeilen 55-63 Spalte 5, Zeilen 28-49; Abbildungen 1,4 -----	1-5
Y	DE 101 05 728 A (SIEMENS AG) 5. September 2002 (2002-09-05) Absatz '0023!; Abbildung 3 -----	1-5
A	US 3 405 549 A (FINLEY CHARLES M) 15. Oktober 1968 (1968-10-15) Spalte 2, Zeilen 44-62 Spalte 3, Zeilen 3-65 ----- -/-	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- *'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelde datum veröffentlicht worden ist
- *'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweiteilhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *'P' Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *'V' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *'W' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

9. Juli 2004

30/07/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Zinngrebe, U

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**Internationales Aktenzeichen**
TCT/EP2004/004483**C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 123 236 A (HIRSCHFELD T ET AL) 31. Oktober 1978 (1978-10-31) Zusammenfassung Spalte 7, Zeile 60 Abbildung 1 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/004483

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5811059	A 22-09-1998	KEINE	
DE 10105728	A 05-09-2002	DE 10105728 A1 WO 02063290 A2 EP 1358477 A2 US 2004099046 A1	05-09-2002 15-08-2002 05-11-2003 27-05-2004
US 3405549	A 15-10-1968	KEINE	
US 4123236	A 31-10-1978	AU 506280 B2 AU 1154276 A CA 1084732 A1 DE 2607831 A1 GB 1545632 A IT 1053999 B JP 51142394 A NL 7602128 A	20-12-1979 08-09-1977 02-09-1980 03-02-1977 10-05-1979 10-10-1981 07-12-1976 31-08-1976